

## HYDRAULIC INORGANIC FORMED PRODUCT AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP10330141

Publication date: 1998-12-15

Inventor(s): ISHIDA YUKO;; AWATA MITSURU;; SAKUMA MICHIYUKI

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP

Requested Patent:  JP10330141

Application Number: JP19970136639 19970527

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B24/04; C04B24/06; C04B40/00; C04B41/62

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

*efflorescent*  
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive method capable of withstanding autoclave curing and preventing occurrence of efflorescence by forming a hydraulic inorganic formed product to which an acid forming a water-soluble salt at pK value in a specific value or above is added.

SOLUTION: This hydraulic inorganic formed product is prevented in occurrence of efflorescence by adding forming a water-soluble salt at  $\geq 3$  pK value. The hydraulic inorganic formed product is produced by preparing a hydraulic inorganic raw material comprising 100 pts.wt. cement such as portland cement, 50-150 pts.wt. silicic acid-based raw material such as silica or gravel, 0-50 pts.wt. calcareous raw material such as quick lime or slaked lime and further, as necessary, reinforcing fiber such as glass fiber, a water retention agent such as methylcellulose and pigment, etc., and adding 0.5-10 pts.wt. efflorescence-preventing agent to 100 pts.wt. of the hydraulic inorganic raw material and then forming a forming product by forming the hydraulic inorganic raw material and then spraying or applying the efflorescence-preventing agent to the surface of the formed product. The efflorescence-preventing agent comprises an acid forming water-soluble calcium salt or sodium salt, etc., at pK  $\geq 3$ , acetic acid, lactic acid or cinnamic acid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330141

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>®</sup>  
C 0 4 B 24/04  
24/06  
40/00  
41/62  
// C 0 4 B 103:00

識別記号

F I  
C 0 4 B 24/04  
24/06  
40/00  
41/62

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-136639

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 5 月 27 日

(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号  
(72) 発明者 石田 優子  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(72) 発明者 栗田 潤  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(72) 発明者 佐久間 道之  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54) 【発明の名称】 水硬性無機質成型体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価でかつオートクレーブ養生に耐えうるエフロレッセンス防止方法の提供。  
【解決手段】 pH 値が 3 以上で、水溶性の塩を形成する酸を添加することを特徴とする水硬性無機質成型体の製造方法、ならびに pH 値が 3 以上で、水溶性の塩を形成する酸を添加した水硬性無機質成型体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を添加した水硬性無機質成型体。

【請求項2】pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を添加することを特徴とする水硬性無機質成型体の製造方法。

【請求項3】pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸をエフロレッセンスが発生する以前に水硬性無機質成型体の表面に噴霧または塗布した水硬性無機質成型体。

【請求項4】pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸をエフロレッセンスが発生する以前に水硬性無機質成型体の表面に噴霧または塗布することを特徴とする水硬性無機質成型体の製造方法。

【請求項5】pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を使用することを特徴とする水硬性無機質成型体のエフロレッセンス防止方法。

【請求項6】水硬性無機質成型体がセメントを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の水硬性無機質成型体または方法。

【請求項7】水硬性材料100重量部に対し、pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を0.5～10重量部添加することを特徴とする請求項1、2、5、6のいずれかに記載の水硬性無機質成型体または方法。

【請求項8】塩がカルシウム塩、カリウム塩および／またはナトリウム塩である請求項1～7のいずれかに記載の水硬性無機質成型体または方法。

【請求項9】酸が酢酸および／または乳酸である請求項1～7のいずれかに記載の成型体または方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水硬性無機質成型体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】セメント等の水硬性材料は、水硬性材料に水を加えて混練した後、反応が進行する過程で水酸化カルシウムを放出しながら硬化を進め強度を上げている。しかしながら、その余剰の水酸化カルシウムおよびセメントに含有されるナトリウム、カリウム等はエフロレッセンスとなり、表面にシミのように見える白色の皮膜を生成し、美観状、また塗装耐久性から少なからず問題となっている。製造過程で発生したエフロレッセンスは洗い落とすのも容易ではない。高速水で洗浄したり研磨でこすり落としたりしなければならず、多くの余計な作業を必要とする。

【0003】これまでにそうしたエフロレッセンス発生の低減のために、表面からの水の進入を防ぐ目的で表面にポリマー系の組成物を表面に塗って防止した例はある（特開昭52-6651号公報）。しかしながら、上記従来の方法はポリマー系は高温による耐久性がないという欠点がある。すなわち近年、セメントの発生で盛んに

行われるようになった、オートクレーブによる高温加圧養生に耐えうるものでない。また錯体を形成する化合物、例えばEDTAを添加した例もある（特許第2030458号）。しかしながら、EDTAなどは高価である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、安価でかつオートクレーブ養生に耐えうるエフロレッセンスの防止方法が求められている。

## 10 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決すべく、カルシウムを代表とする余剰のイオンをトラップし、かつ表面に析出させない物質の使用を検討し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の要旨は、(1) pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を添加した水硬性無機質成型体、(2) pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸をエフロレッセンスが発生する以前に水硬性無機質成型体の表面に噴霧または塗布した水硬性無機質成型体に存する。

20 【0006】本発明の別の形態としては、(1) pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を添加することを特徴とする水硬性無機質成型体の製造方法、(2) pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸をエフロレッセンスが発生する以前に水硬性無機質成型体の表面に噴霧または塗布することを特徴とする水硬性無機質成型体の製造方法、(3) pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を使用することを特徴とする水硬性無機質成型体のエフロレッセンス防止方法が挙げられる。なお、本発明においては(1) 水硬性無機質成型体がセメントを含むこと、

30 (2) 塩がカルシウム塩、カリウム塩および／またはナトリウム塩であること、(3) 酸が酢酸および／または乳酸であることが好ましい。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明に用いる水硬性無機質原料は、セメント、石膏等の水硬性材料を含んでいればよく、好ましくはセメントおよび珪酸質原料を含んだものである。また水硬性無機質成型体の材料は、補強繊維、顔料、成形助剤、石灰質原料、骨材等を含んでいてもよい。前記水硬性無機質原料にエフロレッセンス防止剤として、pK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を使用する。例えば、酢酸、乳酸等のカルボン酸が好適である。（以下酢酸、乳酸等のpK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を「エフロ防止剤」という。）

40 【0008】セメントは特に限定されるものではなく、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメントおよび低吸湿セメントなどが使用しうる。珪酸質は非晶質、結晶質のいずれでも良く、具体的には5～12号の珪砂、珪藻土、珪石、石英、珪石を含んだ鉱

50

物、粘土鉱物、砂利、碎石、活性白土などの天然品が挙げられる。またシリコンダストなどの工業副産物でもよい。珪酸質原料は、セメント100重量部に対して通常50~150重量部の比率で用いられる。

【0009】石灰質原料としては生石灰、消石灰などが挙げられる。通常セメント100重量部に対し0~50重量部使用しうる。補強繊維としてはパルプ、ガラス繊維、炭素繊維、有機繊維等、公知の種々の繊維状物質を用いることができる。これらは単独、または2種以上を混台して用いてもよい。これら補強繊維は得られる成型体の強度を向上させる。

【0010】成形助剤として、例えば押し出し成形をする場合には、保水剤としてメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体や、ポリビニアルコール等の水溶性高分子が使用できる。エフロレッセンスを防止する酸としてはpK値が3以上で、水溶性の塩を形成する酸を使用する。例えば、酢酸、乳酸、cis-ケイ皮酸等のカルボン酸が好適である。これらは単独、または2種以上を混台して用いてもよい。酪酸もエフロ防止の目的には使用しうるが、悪臭を放つので工業的には好ましくない。乳酸はその光学活性体が存在するが、中でもd,L-乳酸の使用が好ましい。

【0011】これらエフロ防止剤はセメント原料とともに混練してよく、エフロレッセンスが発生する以前の水硬性無機質成型体の表面に噴霧または塗布してもよい。例えば未硬化の状態のセメント成型体表面に塗布することができる。混練する場合、エフロ防止剤はセメント、石膏等の水硬性材料100重量部に対して通常0.5~1.0重量部の比率で用いられる。これ以上多く使用した場合は、セメントと反応して発熱し著しく混練水を失うので、冷却しながらないと使用することができない。更に多く添加するとセメントが分解して硬化できず、成型体とはならない。エフロ防止剤は原液(100%)のまま使用してもよいが、セメントに混練する水に希釈して使用するのが好ましい。

【0012】酢酸、乳酸等はセメントに含まれるカルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等と反応して、酢酸塩、乳酸塩等を生成する。それ故、酢酸、乳酸等を添加もしくは塗布した成型体にはそれぞれのカルシウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が存在する。pK値が3より小さくなるとセメントの硬化阻害が生じる。例えばpK値が2.90とやや強酸であるクエン酸は硬化阻害を生じさせる。

【0013】水溶性とは水に溶解しやすい化合物の性質を表す。例えば水溶性物質とは水に溶解した飽和濃度が、5wt%以上の濃度にする事ができる物質である。難溶性物質とは飽和濃度が1%以下程度の物質であり、更に不溶性物質とは0.1%以下程度の物質を示す(参考資料:改訂4版化学便覧基礎編Iおよび11日本化学会

編)。また、化合物自体が吸湿性や潮解性がある物質も水溶性である。化学便覧の記述にもあるが、溶解、難溶、不溶は一応の目安である。

【0014】同じ弱酸のカルボン酸でも、安息香酸の場合は、カルシウムイオンと反応して生成する安息香酸カルシウムが水に溶解しにくいので白く析出層として現れてしまう。また、EDTA等のカルシウムイオンと錯体を生成するキレート剤も、カルシウムを強く吸着するため、オートクレーブなどの水熱養生を行うと白く析出層として現れてしまうので、エフロ防止剤として使用することはできない。

#### 【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例に限定されるものではない。エフロレッセンスの評価は目視により、以下の通りとした。

エフロレッセンスの発生なし(表中:○):エフロレッセンスによる色あせ(白色化)なし、水だれあとなし  
エフロレッセンスの低減(表中:△):色あせなし、水

20 だれあとのみあり

エフロレッセンス発生(表中:×):色あせあり

#### 【0016】実施例1

普通ボルトランドセメント(小野田秩父製)100重量部、珪石(秩父工業製:MS35)100重量部、ベンガル赤(酸化鉄)3重量部、をミキサーにて十分空練りした後、4%酢酸水溶液を7.5重量部添加し混合した。十分混練した後、セメント混練物をポリ容器の型枠に移し、数回タッピングして気泡を出した。これを封緘し、60度~90% (相対湿度)にて10時間で硬化(1次養生)させた。1次養生後エフロレッセンスは全く発生しなかった。次いでボリ型枠からはずし、オートクレープ中で160度にて5時間水熱反応(2次養生)させた。オートクレープ後成型体表面を観察したが、まったくエフロレッセンスは観察されず、成型体は赤茶色のままであった。

#### 【0017】実施例2

4%酢酸水溶液の代わりに2%酢酸水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行った。1次養生後エフロレッセンスの発生はなく、2次養生後もほとんど色あせがなく  
40 エフロレッセンスの発生が防止できた。

#### 実施例3

4%酢酸水溶液の代わりに1%酢酸水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行った。1次養生後エフロレッセンスの発生はなく、2次養生後は水だれの跡にエフロレッセンスが発生したが、それ以外の表面の色あせはエフロレッセンスの発生が低減できた。

#### 【0018】実施例4

4%酢酸水溶液の代わりに7%酢酸水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行った。1次養生後エフロレッセンスの発生はなく、2次養生後も全くエフロレッセンス

の発生がなく、成型体は赤茶色のままであった。

#### 実施例5

4%酢酸水溶液の代わりに4%dl-乳酸水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行った。1次養生後エフロレッセンスの発生はなく、2次養生後も全くエフロレッセンスの発生がなく、成型体は赤茶色のままであった。

#### 【0019】実施例6

4%酢酸水溶液の代わりに2%dl-乳酸水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行った。1次養生後エフロレッセンスの発生はなく、2次養生後もほとんど色あせがなくエフロレッセンスの発生が防止できた。

#### 比較例1

4%酢酸水溶液のかわりに水を75重量部添加して混練した以外は実施例1と同様にして成型体を作成した。1次養生後少しエフロレッセンスが発生し少し色あせした。2次養生後は表面全面にエフロレッセンスが発生し、色あせし薄いサーモンピンクになった。

#### 【0020】比較例2

普通ポルトランドセメント（小野田株父製）100重量\*

\* 部、珪石（小野田株父製：MS35）100重量部、ベンガル赤（酸化鉄）3重量部、をミキサーにて十分空練りした後、クエン酸を0.5重量部添加した。これを封減し、60度～90%（相対湿度）にて10時間で1次養生したが硬化しなかった。

#### 【0021】比較例3

4%酢酸水溶液の代わりに表1に示したように0.5～6重量部の安息香酸と、75重量部の水を添加して混練した以外は実施例1と同様に行った。2次養生後、いずれも成型体の表面に多くの白班が発生し、表面全体も白濁した。

#### 比較例4

4%酢酸水溶液の代わりに表1に示したように0.3～6%EDTA-2Na（エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム）水溶液を使用して混練した以外は実施例1と同様に行った。2次養生後、いずれも成型体の表面が白濁した。

#### 【0022】

【表1】

	エフロ防止剤添加物	添加部数	エフロ防止状況
実施例1	4.0%酢酸	75.0重量部	○
実施例2	2.0%酢酸	75.0重量部	○
実施例3	1.0%酢酸	75.0重量部	△
実施例4	7.0%酢酸	75.0重量部	○
実施例5	4.0%dl-乳酸	75.0重量部	○
実施例6	2.0%dl-乳酸	75.0重量部	○
比較例1	添加なし	—	×
比較例2	クエン酸	0.5重量部	成型体作成できず
比較例3-1	安息香酸	0.5重量部	×
3-2	安息香酸	1.0重量部	×
3-3	安息香酸	3.0重量部	×
3-4	安息香酸	6.0重量部	×
比較例4-1	0.3%EDTA-2Na	75.0重量部	×
4-2	0.7%EDTA-2Na	75.0重量部	×
4-3	1.0%EDTA-2Na	75.0重量部	×
4-4	3.0%EDTA-2Na	75.0重量部	×
4-5	6.0%EDTA-2Na	75.0重量部	×

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の水硬性無機質成型体は、エフロレッセンスを発生しないので表面に白色シミのない、極めて美観に優れた成型体を供給することができる。ま

た、本発明によれば、本製造方法は耐熱性に優れるので、オートクレーブ養生でも使用することができる。また、酢酸や乳酸等は食品および食品添加物に使用されているので安全でありかつ安価である。